

CURABLE COMPOSITION

Publication number: JP63006003

Publication date: 1988-01-12

Inventor: IWAHARA TAKANAO; NODA KOJI; ISAYAMA KATSUHIKO

Applicant: KANEGAFUCHI CHEMICAL IND

Classification:

- International: C08F8/42; C08G77/46; C08G81/00; C08G81/02;
C08L23/26; C08L83/04; C08L83/10; C08F8/00;
C08G77/00; C08G81/00; C08L23/00; C08L83/00;
(IPC1-7): C08F8/42; C08G77/46; C08G81/00;
C08L23/26; C08L83/10

- European:

Application number: JP19860150088 19860626

Priority number(s): JP19860150088 19860626

Report a data error here

Abstract of JP63006003

PURPOSE: To obtain a curable composition improved in weathering resistance, water resistance and heat resistance, by using an isobutylene polymer terminated with a reactive silicon group as the principal component. CONSTITUTION: A curable composition mainly consisting of an isobutylene polymer having a reactive silicon group on at least one of the molecular terminals, represented by formula I [wherein R<1> is H, a 1-8C alkyl, a 6-20C aryl or a 7-20C aralkyl, R<2> is a 1-10C bivalent hydrocarbon, R<3> and R<4> are each a 1-20C alkyl, a 6-20C aryl, a 7-20C aralkyl or a triorganosiloxy group of formula II (wherein R' is a 1-20C monovalent hydrocarbon, X is OH or a hydrolyzable group and, when two or more X groups are bonded to the Si, they may be the same or different, a is 0, 1, 2, or 3, b is 0, 1 or 2, and m is 0 or 1-8).

Data supplied from the esp@censt database - Worldwide

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 昭63-6003

⑬ Int. Cl. ⁴	⑭ 識別記号	⑮ 庁内整理番号	⑯ 公開 昭和63年(1988)1月12日
C 08 F 3/42	MHU	7167-4J	
C 08 G 7/48	NUL	6561-4J	
81/00	NUV	2102-4J	
C 08 L 23/28	LDA	6609-4J	
83/10	LRV	6605-4J	

審査請求 未請求 発明の数 1 (全1頁)

⑰ 発明の名称 硬化性組成物

⑱ 特 願 昭61-150088

⑲ 出 願 昭61(1986)6月26日

⑳ 発 明 者 岩 原 孝 尚 兵庫県神戸市垂水区東垂水町字流田712-1 市営東垂水住宅5-304号

㉑ 発 明 者 野 田 浩 二 兵庫県神戸市垂水区塩屋町6-31-17

㉒ 発 明 者 諒 山 克 彦 兵庫県神戸市北区筑紫が丘4-8-7

㉓ 出 願 人 鐘淵化学工業株式会社 大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

㉔ 代 理 人 弁理士 朝日京 栄太 外1名

要 約

1 発明の名称

硬化性組成物

2 特許請求の範囲

1 分子束中に少なくとも1個の一般式(I):



(式中、R¹は水素原子、炭素原子1～5のアルキル基、炭素数6～10のアリール基または炭素数1～10のアラルキル基、R²は炭素数1～10の2価の炭化水素基、R³およびR⁴は炭素数1～10のアルキル基、炭素数6～10のアリール基、炭素数1～10のアラルキル基または(R⁷)₂SiO-(R⁸)炭素数1～10の1価の炭化水素基であり、同じであってもよく、異なってもよい)で示されるトリオルガノシロキサン、Xは水酸基または加水

分解性基であり、2個以上結合しているときにはそれらは同じであってもよく、異なってもよい、sは0、1、2または3、または0、1または2、sは0または1～14の整数)で表わされる反応性ケイ素基を有するイソプレレン系重合体を主成分とする硬化性組成物。

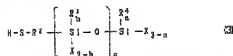
3 一般式(I)中のXが水酸基、水酸基、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシノート基、アミノ基、アミド基、アミノオキシ基またはアルケニルオキシ基であり、Xが2個以上結合しているときにはそれらは同じであってもよく、異なってもよい特許請求の範囲第1項記載の硬化性組成物。

4 一般式(I)中のR¹がメチル基である特許請求の範囲第1項記載の硬化性組成物。

5 前記反応性ケイ素基が、ラジカル発生剤および(または)ラジカル発生剤の存在下で、一般式(II):



で表わされる不飽和結合を少なくとも1個、分子末端に有するイソプレン系重合体と一般式(3)：



で表わされる反応性ケイ素基を有するメルカプタン系化合物とのラジカル付加反応によって形成された結である特許請求の範囲第1項記載の硬化性組成物。

3 発明の詳細な説明

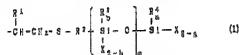
【産業上の利用分野】

本発明は、分子末端に少なくとも1個の反応性ケイ素基を有するイソプレン系重合体を主成分とする硬化性組成物に関する。

【従来の技術】

反応性ケイ素基を有するゴム系重合体として

改善できるばかりでなく、電気絶縁性、ガスバリアー性などの特性をも改善しうることが見出されたことに基づきなされたものであり、分子末端に少なくとも1個の一般式(1)：



(式中、 R^1 は水素原子、炭素原子1～8のアルキル基、炭素数6～23のアリール基または炭素数7～25のアラルキル基、 R^2 は炭素数1～10の2価の炭化水素基、 R^3 および R^4 は炭素数1～20のアルキル基、炭素数8～25のアリール基、炭素数7～25のアラルキル基または $(R^1)_2SiO-(R^2)$ は炭素数1～25の1価の炭化水素基であり、同じであってもよく、異なってもよい)で示されるトリオルガノシロキサン、 X は水酸基または加水分解性基であり、2個以上符合しているときにはそれらは同じであってもよく、異なってもよい、 a は0、1、2または3、 b は5、1または2、 n は2または

は、分子末端に反応性ケイ素基を有するプロピレンオキシド系重合体が知られており、硬重合体を主成分とする組成物は、常温でも凝分などにより硬化し、ゴム弾性体になるという興味ある特性を有している。しかし硬化性組成物は、耐熱性、耐水性、耐熱性などの特性が充分でなく、用途が限定されるばかりである。

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、前記のごとき分子末端に反応性ケイ素基を有するプロピレンオキシド系重合体を主成分とする硬化性組成物の耐熱性、耐水性、耐熱性を改善するためになされたものである。

【課題を解決するための手段】

本発明は、プロピレンオキシド系重合体のかわりに極性元素を含まないイソプレン系重合体を用いて分子末端に反応性ケイ素基を有する重合体をえ、硬化性組成物を製造すると、前記のごとき分子末端に反応性ケイ素基を有するプロピレンオキシド系重合体を主成分とする硬化性組成物の耐熱性、耐水性、耐熱性の不足を

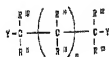
は(1～18の要部)で表わされる反応性ケイ素基を有するイソプレン系重合体を主成分とする硬化性組成物に関する。

【実施例】

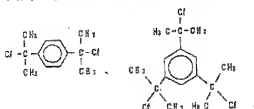
本発明に使用される分子末端に少なくとも1個の反応性ケイ素基を有するイソプレン系重合体の骨格をなす重合体は、イソプレンモノマーを主成分とするカチオン重合体により製造される。

重合に際しては、主成分、すなわち重合体中に50% (重量%、以下同様) 以上、好ましくは70%以上含まれるイソプレンモノマー以外にカオチン重合性の炭素数4～12のオレフィン、共役ジエン、ビニルエーテル、芳香族ビニル化合物、ビニルシラン類、アリルシラン類などを共重合せしめうる。このような共重合成分の具体例としては、たとえば1-ブテン、2-ブテン、2-メチル-1-ブテン、2-メチル-1-ブテン、ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、ヘキセン、ビニルシクロヘキサン、ブタジエン、イソブレン、

メチルビニルエーテル、ニチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、スチレン、ローメチルスチレン、ジメチルスチレン、モノクロロスチレン、ジクロロスチレン、 β -ピネン、インデン、ビニルトリクロロシラン、ビニルメチルジクロロシラン、ビニルジメチルジクロロシラン、ビニルトリメチルジクロロシラン、ジビニルジメチルシラン、1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン、トリビニルメチルシラン、テトラビニルシラン、アリルトリクロロシラン、アリルメチルジクロロシラン、アリルジメチルジクロロシラン、アリルジメチルメトキシシラン、アリルトリメチルシラン、ジアリルジクロロシラン、ジアリルジメトキシシラン、ジアリルジメチルシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシランなどがあげられる。

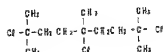
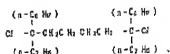
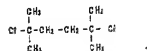
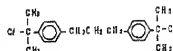
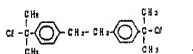
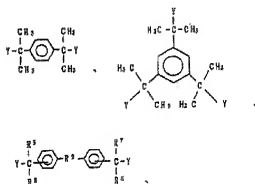


(上記式中、Y はハロゲン原子、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ は水素原子、低級アルキル基またはフェニル基、 R^1 は2価の炭化水素基、 $\text{R}^2 \sim \text{R}^4$ は炭素数1～20の1価の炭化水素基、 R^1 、 R^2 は水素原子、炭素数1～20の炭化水素基またはハロゲン原子を置換すが、 R^1 、 R^2 の両方がハロゲン原子であることはなく、また R^3 と R^4 との組合せがハロゲン原子と水素原子であること、または、 R^3 または1～20の炭素数を変換する) のような構造をもつ化合物、具体的には



前記カオチン重合においては、 H_2SO_4 、 Cl_2/CCl_4 などの酸、 SnCl_4 、 TiCl_4 などのフリーデルクラフツ酸などを開始剤として用いてもよいが、分子末端に官能基を有する重合体を製造しようという点から、米国特許 4378394号明細書記載の下記イニフィアータにより製造するのが好ましい。

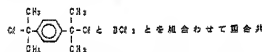
イニフィアータとは、



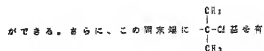
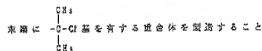
のような不安定な炭素陽イオンを生成しうる有機ハロゲン化合物と、 BCl_3 、 SnCl_4 、 TiCl_4 、 SbCl_5 、 FeCl_3 、 AlCl_3 などのフリーデルクラフツ酸触媒との組合わせを重合共同触媒として用いるカチオン重合法のことである。

ニニファーマー法では+10〜120℃の温度において、エタン、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサンなどの脂肪族炭化水素系溶媒、塩化メチル、塩化メチレン、1,1-ジクロロエタンなどのハロゲン化炭化水素系溶媒あるいはそれらの混合物中で、先に述べたカチオン重合性モノマーを重合することにより、有機ハロゲン化合物中のハロゲン原子を分子末端に有する重合体を製造することができる。

ニニファーマー法の一例をあげると、



を原料とし、塩化メチレン中、-73℃でイソブチレンモノマーを重合することにより、分子両



する重合体を t-BuOH などのような炭酸塩と加熱することにより、選択的に HCl 置換を行なわせることができ、分子両末端に $-\text{C}-\text{CH}_3$ 基を有するイソブチレン系重合体に転換することができ、この重合体は、快速するように、反応性ケイ素基を有するメルカプトン系化合物とのラジカル付加反応に好適に使用される。

本発明に使用される分子末端に少なくとも1個の反応性ケイ素基を有するイソブチレン系重合体中の反応性ケイ素基としては、たとえば加水分解性ケイ素基あるいはシラノール基があげられる。

本明細書にいう加水分解性ケイ素基とはシラ

ノール結合残基の存在下または非存在下で、水分により加水分解をうけうる加水分解性基がケイ素原子に結合している基を意味し、加水分解性基の具体例としては、たとえば水素原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミノ基、アミド基、アミノオキシ基、メルカプト基、アルケニルオキシ基などの一般に使用されている基があげられる。これらのうちでは、加水分解性がマイルドであり、取扱いやすいという点からアルコキシ基がとくに好ましい。該加水分解性基は1個のケイ素原子に1〜3個の範囲で結合することができ、2個以上結合する場合には、それらは同じであってもよく異なってもよい。

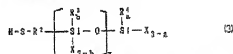
前記加水分解性ケイ素基を形成するケイ素源を形成するケイ素原子は1個でもよく、2個以上であってもよいが、シロキサン結合などにより連結されたケイ素原子のばあいには、20個のものまでであるのが好ましい。

本発明に使用されるイソブチレン系重合体の

分子中に反応性ケイ素基を導入する方法にはとくに制限はないが、一般式(2)：



(式中、 R^1 は炭素数1〜8のアルキル基、炭素数6〜20のアリール基または炭素数7〜10のアラルキル基)で表わされる不飽和結合を少なくとも1個分子中に有するイソブチレン系重合体と一般式(3)：

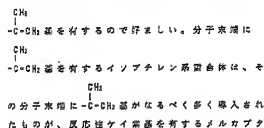


(式中、 R^2 は炭素数1〜10の2価の炭化水素基、 R^3 および R^4 はいずれも炭素数1〜20のアルキル基、炭素数6〜20のアリール基、炭素数7〜20のアラルキル基または

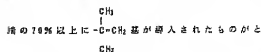
(R^5) SiO -(R^6)炭素数1〜20の1価の炭化水素基であり、同じであってもよく、異なってもよい)で表されるトリオルガノシロキサンであり、同じであってもよく、異なっても

よい、X は水酸基または加水分解性基であり、2 個以上結合するときは同じであってもよく、異なってもよい、a は 0、1、2 または 3、b は 0、1 または 2、c は 0 または 1~13 の整数) で表わされる反応性ケイ素基を有するメルカプタン系化合物とを、ラジカル開始剤および (または) ラジカル増進剤存在下でのラジカル付加反応によって、イソプレン系重合体の不飽和結合部位に導入する方法が有用である。

一般式図で表わされる不飽和結合を少なくとも 1 個分子中に有するイソプレン系重合体のうちでは、先に説明したイニフィエーションによりえられたイソプレン系重合体が、分子末端に



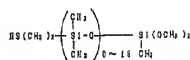
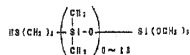
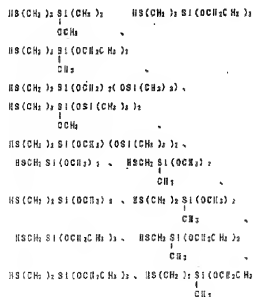
ン系化合物とのラジカル付加反応時に反応性ケイ素基が分子末端により多く導入され、硬化に関与しない末端が少なくなるので好ましく、末



くに好ましい。 $-\text{C}=\text{CH}_2$ 基の 1 分子当りの平均の個数としては、1.4~4.5 個の範囲が好ましい。この数が 1.4 個より少くなると、不飽和 2 重結合のすべてに反応性ケイ素基を有するメルカプタン系化合物を導入するのは容易でなく、分子末端にすくなくとも 1 個の反応性ケイ素基を導入できないばあいにも生じ、反応性ケイ素基導入後の組成物の硬化が不充分となることもある。また、反応性ケイ素基が 1 分子中に 5 個以上導入された硬化物のばあいには、ゴム的な性質が不足するばあいがあるのを、該反応性ケイ素基を導入する際の不飽和 2 重結合の数は 1 分子中に 4.5 個までが好ましい。

一般式図で表わされる反応性ケイ素基を有する

メルカプタン系化合物の具体例としては、たとえは $\text{HS}(\text{CH}_2)_1\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{HS}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ 、



などがあげられるが、これらに限定されるものではない。該メルカプタン系化合物の反応性ケイ素基はイソプレン系重合体中に導入後、使用目的に応じて適宜変換してもよい。

ラジカル開始剤としては、たとえばアゾビスイソブチロニトリル、フェニルアゾトリフェニルメタンなどのアゾ化合物、tert-ブチルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシドなどの有機過氧化物などが例示される。

ラジカル増進剤としては、たとえば太陽光線、紫外線、X 線、γ 線などが例示され、これらを使用するばあいには、必要に応じてベンゾフェノン、アセトフェノンなどのような光増

感作用を有する化合物を併用してもよい。

反応温度としては、ラジカル開始剤を使用するばあいには20～200℃の範囲、光などのラジカル発生剤を使用するばあいには-20～200℃の範囲で行なうのがよい。なおラジカル開始剤とラジカル発生剤を併用してもよい。

また反応温度の調節、反応系の粘度の調節など必須に応じてエペタン、5-ヘキサン、5-ヘプタン、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの溶剤を用いてもよい。

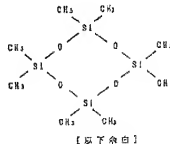
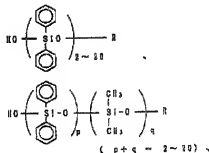
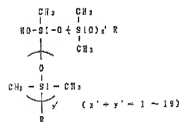
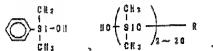
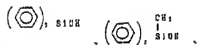
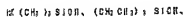
本発明に使用する分子末端に少なくとも1個、好ましくは1.2～4個の反応性ケイ素基を有するイソプレン系重合体の分子量は500～10,000程度であるのが好ましく、とくに分子量1,000～15,000程度の塊状物が取扱いやすいという点から好ましい。分子末端に含まれる反応性ケイ素基の数が1度未満になると、硬化が不十分になり、良好なゴム弾性挙動を発現しにくくなる。反応性ケイ素基は分子末端に存在することが必要であり、分子内部に反応性ケイ素基

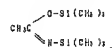
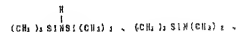
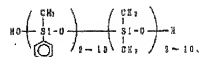
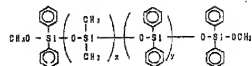
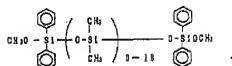
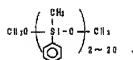
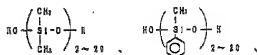
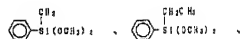
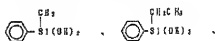
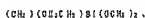
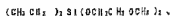
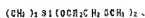
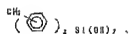
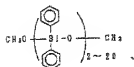
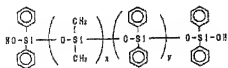
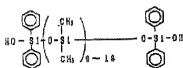
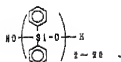
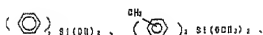
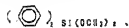
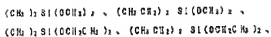
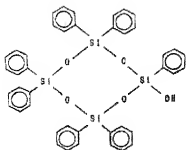
が存在するばあいには、形成される硬化物に含まれるイソプレン系重合体成分の有効網目数値が多くなるため、高強度で高伸びのゴム状硬化物ができるようになる。

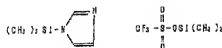
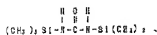
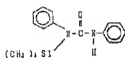
本発明に用いる分子末端に反応性ケイ素基を有するイソプレン系重合体が芳香環を除く不飽和結合を分子中に全く含有しないばあい、本発明の組成物はオキシプロピレン系重合体あるいはその他の不飽和結合をもった有機重合体よりなる組成物にくらべて、新しく耐熱性がよい。また、該重合体は硬化が容易な重合体でもあるので耐水性がよく、一旦表面が硬化してしまうと内部を未硬化のまま残すことができ、ひいては各種基材に対してすぐれた接着性をもつ硬化物を作製しうる。

本発明においては、硬化物の強度、伸びなどの物性を幅広くコントロールするために、各種シラン化合物を密着剤として併用してもよい。

このような化合物の具体例としては、たとえ







などの加水分解性基や、シラノール基を1個以上含有するシリコン化合物があげられるが、これらに限定されるものではない。なお式中のHは水素原子または炭素数1～23の炭化水素基である。

これらのシリコン化合物の添加方法には、大きく分けて3つ方法がある。

一つは、該化合物を前記イソブチレン系重合体に単に添加する方法である。該化合物の性状

などに応じて、要すれば加熱溶解などして均一に分散、溶解せねばよい。このばあい、完全に均一透明な状態にする必要はなく、不透明な状態であっても、分散していれば充分目的は達せられる。また必要に応じて、分散性改良剤、たとえば界面活性剤などを併用してもよい。

二番目の方法は、最終的に製品を使用する際に該化合物を所定量添加混合する方法である。たとえば2成分型のレーシング材として使用する場合、必要に応じてスズ系、チタン酸エステル系、炭または炭素性触媒を併用してもよい。水分によりシラノール基を含有する化合物を生成する化合物のばあいには、必要量の水も添加し、減圧下、加熱乾燥することにより目的が達せられる。

三番目の方法は、該化合物をあらかじめ該イソブチレン系重合体と反応させてしまうもので、必要に応じてスズ系、チタン酸エステル系、炭または炭素性触媒を併用してもよい。水分によりシラノール基を含有する化合物を生成する化合物のばあいには、必要量の水も添加し、減圧下、加熱乾燥することにより目的が達せられる。この際使用しうる触媒の具体例としては、たとえばテトラブチルチタネート、テトラプロピ

ルチタネートなどのチタン酸エステル類；ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズマレエート、ジブチルスズジアセテート、オクタチル酸スズ、ナフチン酸スズなどのスズカルボン酸塩類；オクタチル酸鉛；ブチルアミン、オクタチルアミン、ジブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、オレイルアミン、シクロヘキシルアミン、ベンジルアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、ヘキシルジエチルアミン、トリエチレンジアミン、ジアニジン、ジフェニルジアニジン、2,4,6-トリメチル（ジメチルアミノメチル）フェノール、モルホリン、N-メチルモルホリン、1,3-ジアザビシクロ[3.4.0]ノナ-7エン（DBU）などとのアミン系化合物あるいはそれらのカルボン酸などの塩；過剰のポリアミンと多塩基酸とからえられる低分子量ポリアミド鹽；過剰のポリアミンとエポキシ化合物との反応生成物；アミノ基を有するシランカップリング剤、たとえばパー

アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(β-アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシランなどのシラノール基触媒があげられる。これらの触媒は単独で使用してもよい、2種以上併用してもよい。

本発明の硬化組成物は、主成分である分子束中に少なくとも1個の反応性ケイ素基を有するイソブチレン系重合体のほかに、触媒、硬化剤としての各種シラン化合物を必要に応じて使用することはもちろん、さらに各種フィラー、可塑剤、主成分である反応性ケイ素基を有するイソブチレン系重合体成分を強化させるために通常使用されるシラノール基触媒、水、酸化防止剤、紫外線吸収剤、滑剤、顔料、発泡剤、陰極付着剤などが必要に応じて添加せられる。

本発明に用いるフィラーとしては、たとえば木粉、パルプ、木綿チップ、アスベスト、ガラス繊維、炭素繊維、マイカ、タルミ酸粉、ちり粉、グラファイト、ケイソウ土、白土、ヒュームシリカ、沈降性シリカ、無水ケイ酸、カ

ーボンブラック、炭酸カルシウム、クレイ、タルク、酸化チタン、炭酸マグネシウム、石英、アルミニウム炭酸塩、フリント粉末、亜鉛末などがあげられる。これらのフィラーは単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。

可溶剤としては、ポリブテン、水素添加ポリブテン、α-メチルスチレンオリゴマー、ビフェニル、トリフェニル、トリアリールジメタン、アルキレントリフェニル、液状ポリブタジエン、水素添加液状ポリブタジエン、アルキルジフェニル、部分水素添加ターフェニルなどの炭化水素系化合物類；塩化パラフィン類；ジブチルフタレート、ジヘプチルフタレート、ジ(2-エチルヘキシル)フタレート、ジブチルベンジルフタレート、ブチルブチルジブチルグリコレートなどのフタル酸エステル類；ジオクチルアジペート、ジオクチルセバケートなどの非芳香族2族炭酸エステル類；ジエチレングリコールベンゾニート、トリエチレングリコールジベンゾニートなどのポリアルキレングリコールのエステル

類；トリクレジルホスフェート、トリブチルホスフェートなどのリン酸エステル類などがあげられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。これらの可溶剤はイソブチレン系重合体に反応性ケイ素基を導入する際に、反応速度の調節、反応系の粘度の調整などの目的で溶剤のかわりに用いてもよい。

本発明の硬化性組成物の主成分である反応性ケイ素基を有するイソブチレン系重合体成分を硬化させるために、シラノール重合触媒を必要に応じて用いる。このような重合触媒としては、たとえばテトラブチルチタネート、テトラプロピルチタネートなどチタン酸エステル類；ジブチルスズグラウレート、ジブチルスズマレニート、ジブチルスズジアセート、オクチル酸スズ、ナフチン酸スズなどのスズカルボン酸塩類；ジブチルスズオキサイドとフタル酸エステルとの反応物；ジブチルスズジアセチルアセトナート；アルミニウムトリスエチルアセトナート、アルミニウムトリスエチルアセトアセ

トナート、ジイソプロポキシアリミニウムエチルアセトアセトナートなどの有機アルミニウム化合物類；ジルコニウムテトラアセチルアセトナート、チタンテトラアセチルアセトナートなどのチタン化合物類；オクチル酸鉛；ブチルアミン、モノエタノールアミン、トリエチレンジアミン、グアニジン、2-エチル-4-メチルイミダゾール、1,3-ジアザビシクロ(3.4.0)ウンダセン-1(2H)などのアミン化合物あるいはそれらのカルボン酸などの塩；および他の酸性触媒、塩基性触媒など公知のシラノール触媒があげられる。

本発明の硬化性組成物はさらに換装性を向上させる目的で種々の換装剤と併用してもよい。具体的にはエポキシ樹脂、フェノール樹脂、アミノシラン化合物、エポキシシラン化合物などのような各種シランカップリング剤、アルキルチタネート類、芳香族ポリイソシアネートなどを；または2種以上用いることにより、多量の換装剤に耐する換装性を向上させること

ができる。

本発明の硬化性組成物は、接着剤や珪着剤、塗料、密封材組成物、防水材、吹付材、包取り用材料、成型ゴム材料などとして好適に使用される。

つぎに本発明の硬化性組成物を実施例のもとで説明する。

実施例 1

分子重量に約 81% の割合で、イソプロペニル基を有する分子重量が約 5,000 のイソブチレン重合体 20g をおよびトルエン 1g を 200ml の 4 つフラスコに溶解し、90℃ で 2 時間減圧蒸留した。つぎにチッ素雰囲気下に装置で乾燥ヘプタン 5.8ml、γ-メチルカプロビルメチルジメチルシラン 1.88g を加え、90℃ に加熱した。該反応混合物中にアジビスイソプロチロニトリル (AIBN) のアセトン溶液 (AIBN 1g をアセトン 5g に溶解した溶液) を 0.2ml づつ約 2 時間毎に 10 回添加した。この時点で反応溶液中のイソブチレン重合体の換着イソプロペニル基の量を 13

スペクトル分析法により定量したところ、もとの約 15% になっていた。

つぎに反応系中の溶剤、未反応のシラン化合物を除去するために減圧蒸留を 80℃ で 2 時間行なった。フラスコ内に残留した成分は分子末端に $-S(CH_2)_3Si(CH_3)_2$ が基を有するイソブチレン

重合体であり、NMR 法によると分子末端の約 15% に $-S(CH_2)_3Si(CH_3)_2$ が基が導入されていた。

製造例 2

製造例 1 で用いたものと同じ、分子末端にイソプロペニル基を有する分子重約 5000 のイソブチレン重合体 20 g を 100 ml の 4 つフラスコに秤取りし、80℃ で 2 時間減圧蒸留した。つぎにチッソ雰囲気下で乾燥ヘプタン 20 ml、ターメルカプトプロピルメチルジメトキシシラン 1.64 g、ベンゾフェノン 10 mg を加えた。該混合物に UV ランプ（三菱電機製、N183、15W×2 本）を外筒より照射しながら重量で 40 時間反応させた。

反応溶液中の残存水素化ケイ素基の量を IR スペクトル分析法により定量したところ、ほとんど残存していなかった。また NMR 法により導入された反応性ケイ素基の定量をしたところ、分子末端の約 85% に $(CH_3)_2Si(CH_2CH_2CH_2O)-$ が導入されていた。

実施例 1

製造例 1 でえられた分子末端に

$-S(CH_2)_3Si(CH_3)_2$ が基を有するイソブチレン重合体 100 部、水系添加ポリブテン（出光石油化学製、商品名 ポリブテン 0H、可塑剤として使用）50 部、脂肪族処理剤炭酸カルシウム（白石工業製、商品名 OCH、充填剤として使用）100 部、ジフェニルシランジオール（毒性可塑剤として使用）2.0 部、水 0.5 部、ヒンダードフェノール系酸化防止剤（大内新興化学製、商品名 ノクラック NS-8）1 部をはかり取ってよく混合し、さらに 3 本ペイントロー

タ。反応溶液中のイソブチレン重合体の残存イソプロペニル基の量を IR スペクトル分析法により定量したところ、もとの約 20% になっていた。

つぎに反応系中の溶剤、未反応のシラン化合物を減圧蒸留して除去することにより、分子末端に $-S(CH_2)_3Si(CH_3)_2$ が基を有するイソブチレン重合体がえられた。NMR 法によると分子末端の約 12% に $-S(CH_2)_3Si(CH_3)_2$ が基が導入されていた。

製造例 3

アリルエーテル基を全分子量の 97% に導入した平均分子量 4000 のポリプロピレンオレフィン 100 g を溶剤希釈耐圧反応容器に入れ、メチルジメトキシシラン 19 g を加えた。ついで塩化白金酸触媒溶液（ $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ の 1.9 g をイソプロピルアルコール 18 ml およびチラヒドロフラン 100 ml に溶解させた溶液）0.84 ml を加えたのち、80℃ で 6 時間反応させた。

を 3 回逆し充分に攪拌したのち、別に調製しておいたオクタチル酸スズ 3 部、ラクリルアミン

0.75 部からなるシランノール結合触媒を添加し、充分に攪拌した。該触媒液を厚さ約 3 mm の型枠に、できるだけ内部に泡が入らないように押し込んだ。室温で 4 日間、さらに 50℃ で 4 日間養生して硬化物をえた。

該硬化物のシートから JIS K 1201 に準拠した 3 号ダンベルを打抜き、引張強度 500 mN/分の引張試験に供した。破断時強度は $5.1 kg/cm^2$ 、破断時伸びは、450% であった。

実施例 2

製造例 1 でえられた重合体のかわりに、製造例 2 でえられた重合体を用いた以外は、実施例 1 と全く同様にして硬化物シートを制作し、引張強度 500 mN/分の引張試験に供した。破断時強度は $5.1 kg/cm^2$ 、破断時伸びは、470% であった。

実施例 3

製造例 1 でえられた分子末端に



-S(CH₂)₃Si(CH₃)₃基を有するイソブチレン重合体100部、水0.5部およびトルエン50部をよくかき混ぜて均一なトルエン溶液にした。この溶液を厚さ約3mmの型枠に流し込み、室温で1日、さらに50℃で4日間養生したのち、トルエンを完全に揮発させるために50℃で減圧下(2~3mmHg)、2時間乾燥を行った。

えられた硬化物シートをサンシャイン・カーボンアークウェザーメーター(120分サイクル、スプレー15分)に300時間暴露し、耐熱性を測定した。シート表面は全く劣化を受けておらず、シート表面も腐蝕化、軟化など全くしていなかった。

実施例4

製造例1でえられた重合体のかわりに、製造例2でえられた重合体を用いた以外は実施例3と全く同様にして硬化物シートを作製し、耐熱性を測定した。シート表面は全く劣化を受けておらず、シート表面も腐蝕化、軟化など全くし

知しておらず、腐蝕化、軟化の現象も全くみられなかった。

比較例2

比較例1で作製した硬化物シートを用いて実施例5と全く同様にして耐熱性を測定した。30分で軟化、溶融が起こり、さらに5時間経過した時点で分解がさらに進み、溶解してしまった。

実施例7

製造例1でえられた分子束凝に



-S(CH₂)₃Si(CH₃)₃基を有するイソブチレン重合体100部、水素添加ポリブテン(出光石油化学㈱、商品名ポリブテン00)50部、ヒンダードフェノール系酸化防止剤(大内新興化学㈱、商品名ノクラックKS-1)1部、ジブチルスズグラウレート2部をはかりとってよく混合したのち、厚さ約3mmの型枠に流し込み室温で4日間、さらに70℃で18日間養生して硬化物を作った。硬化物を切り取ってみると、表面厚約1mmは

でいなかった。

比較例1

実施例3で用いた製造例1でえられた重合体のかわりに製造例3でえられた重合体を用いた以外は、実施例3と全く同様にして耐熱性を測定した。60時間経過した時点で硬化物シートは軟化し、一部溶れ落ちた。

実施例5

実施例3で作製した硬化物シートを用いて耐熱性を測定した。硬化物シートを150℃の熱風乾燥箱中におき、性状の経時変化を観測した。30分では全く変化がなく、さらに5時間経過しても若干着色はあったが、表面タックは全く増加しておらず、腐蝕化、軟化の現象も全くみられなかった。

実施例6

実施例4で作製した硬化物シートを用いて、実施例5と全く同様にして耐熱性を測定した。30分では全く変化がなく、さらに5時間経過しても若干着色はあったが、表面タックは全く増

加していたが内部は硬化していないマッシュタイプの硬化物であった。

【発明の効果】

本発明の硬化性組成物を用いると、耐熱性、耐水性、耐熱性、電気絶縁性、ガスバリア性のすぐれた硬化物がえられる。

特許出願人 住友化学工業株式会社
代理人 井野士 諸君 栗太 ほか1名

